Prix Laroze — (1911) 2

DE

L'ACIDE PHOSPHORIQUE

DANS LES

Principales Farines alimentaires commerciales

PAR



P. RENGNIEZ

DOCTEUR EN PHARMACIE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

EX-INTERNE DES HOPITAUX DE PARIS

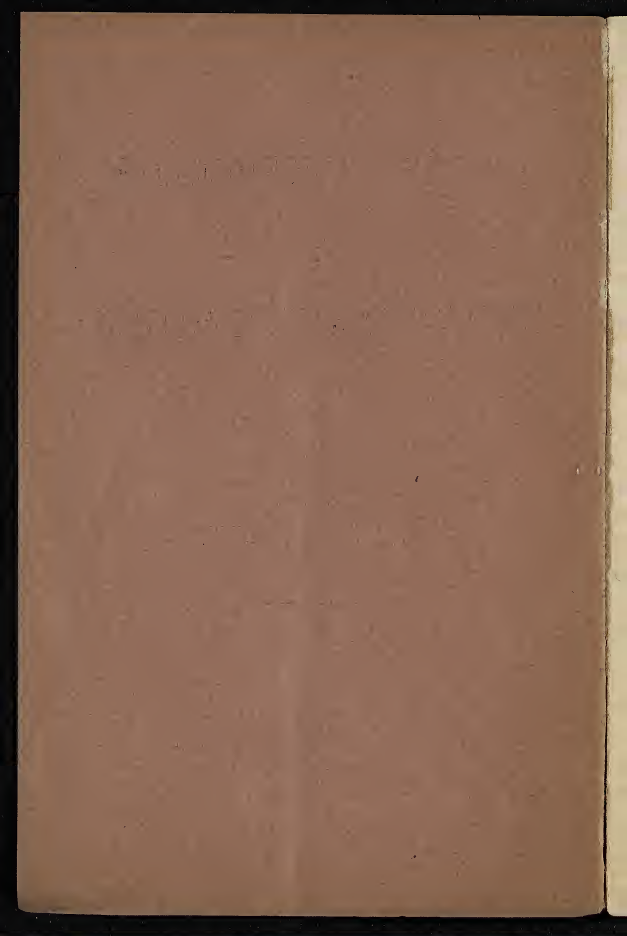
PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

52, RUE MADAME

—

1911

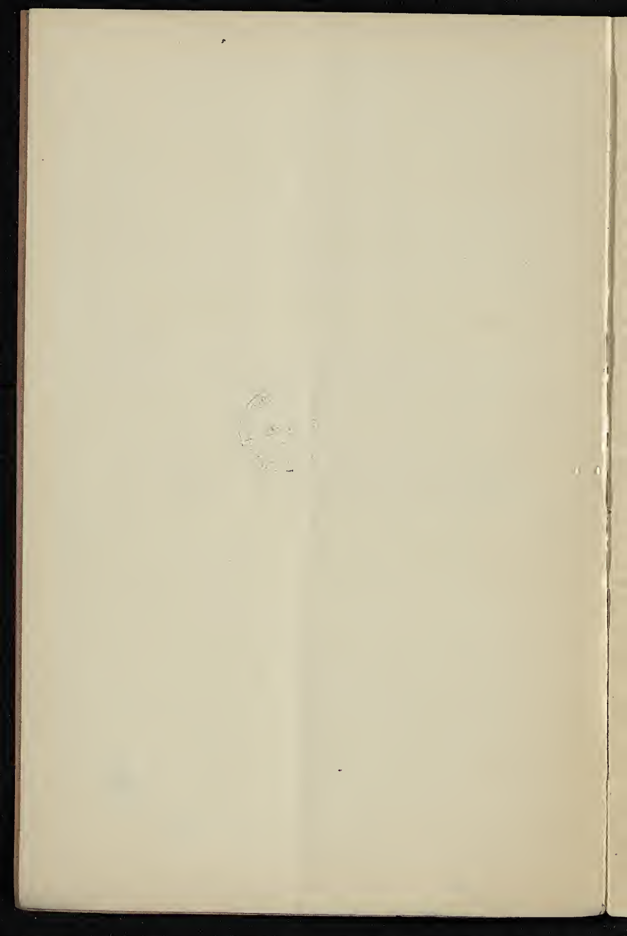


DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE

DANS

les principales Farines Alimentaires commerciales

(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5



Prix Laroze 1911 (2)

DE
L'ACIDE PHOSPHORIQUE
DANS LES
Principales Farines alimentaires commerciales

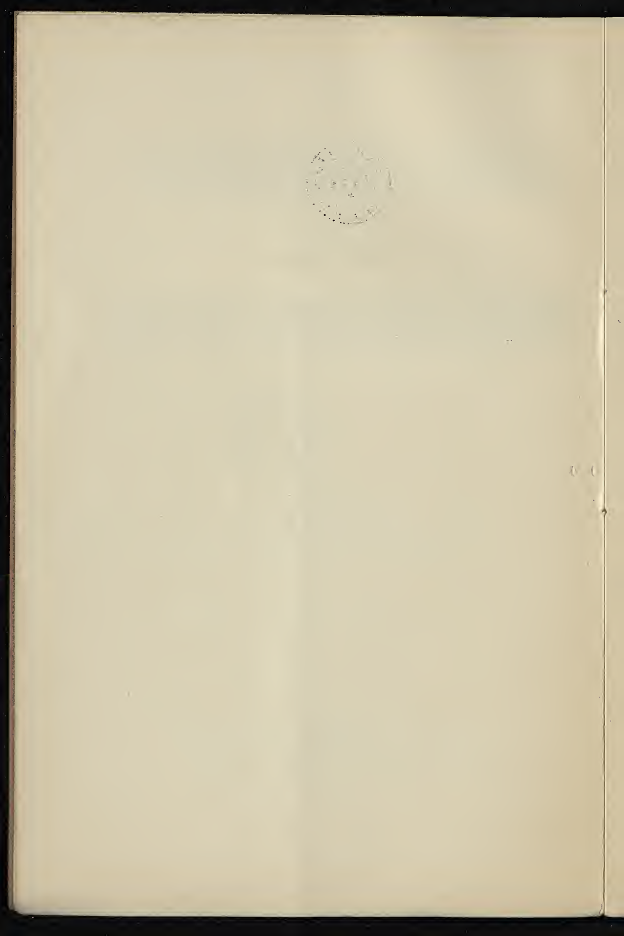
PAR



P. RENGNIEZ

PHARMACIEN DE 1re CLASSE DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PARIS
EX-INTERNE DES HOPITAUX DE PARIS

PARIS
IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
52, RUE MADAME
—
1911





De l'Acide phosphorique

dans les principales farines alimentaires commerciales

On sait que l'acide phosphorique joue un rôle important, chez tous les êtres vivants, végétaux ou animaux. L'augmentation des récoltes, obtenue en agriculture par l'emploi des phosphates est un fait positif que personne ne saurait contester. Les troubles pathologiques qui accompagnent ou suivent la phosphaturie chez l'homme, en fournissent une autre preuve.

Chez le végétal unicellulaire, de même que chez l'arbre le plus élevé, chez les protozoaires, comme chez les plus grands vertébrés, on rencontre de l'acide phosphorique.

Si grandes que soient les variations du protoplasma, au point de vue de sa composition élémentaire et de son organisation moléculaire, il est cependant deux faits invariables, qui dominent toutes les considérations biologiques, ce sont :

1° Que le protoplasma est azoté et de nature albuminoïde ;

2° Qu'il est toujours associé à de l'acide phosphorique.

Il semble donc que, sans acide phosphorique, il n'y ait pas de fonction vitale possible.

C'est surtout dans le règne animal, que la proportion d'acide phosphorique est élevée, et, tout le monde sait que notre édifice osseux renferme presque la moitié de son poids de phosphate de chaux.

Cet acide phosphorique, le végétal le puise dans le sol, puis, l'homme et les animaux l'empruntent au végétal.

Étant donnée l'importance de l'acide phosphorique, qui paraît capitale, il est bon (puisque nous puisons ce principe dans nos aliments), de posséder des indications qui nous permettent de faire un choix judicieux parmi les substances qui composent notre arsenal alimentaire.

Nous nous sommes efforcé d'atteindre ce but, en nous limitant aux farines alimentaires.

Nous avons pensé faire œuvre utile en aidant les médecins à constituer des menus pour le régime végétarien, qu'ils sont de plus en plus enclins à conseiller.

L'objectif de notre travail a été :

1° La détermination de la quantité d'acide phospho-

rique contenue dans les principales farines alimentaires commerciales ;

2° La détermination des différentes formes sous lesquelles il s'y trouve ;

3° Le groupement des résultats par catégories et par richesse.

Aucun ouvrage, jusqu'alors, ne permettait de se documenter suffisamment sur cette question ; la plupart ne donnent que le pourcentage de l'acide phosphorique contenu dans les cendres, quant à l'acide phosphorique lécithique, on ne trouve que la teneur en lécithine de trois ou quatre farines. L'acide phosphorique des albumines phosphorées, a été encore moins étudié ; il en résulte que le côté bibliographique de ce travail sera très réduit.

Nous avons divisé notre travail en quatre parties :

1° Dosage de l'acide phosphorique total ;

2° Dosage de l'acide phosphorique des graisses phosphorées ;

3° Dosage de l'acide phosphorique des albumines phosphorées ;

4° Essai de détermination de la nature de l'acide phosphorique restant, lorsqu'on a déduit de l'acide phosphorique total, celui des graisses phosphorées, et celui des albumines phosphorées.

Des Farines

On désigne sous le nom de farines, les produits résultant de la mouture de fruits ou de graines, riches en amidon et gluten, qui ont été débarrassés de leurs issues, c'est-à-dire des parties considérées comme nuisibles à la panification ou impropres à l'alimentation.

Au point de vue qualitatif, les farines sont des aliments complets, puisqu'elles renferment toutes des hydrates de carbone, des matières albuminoïdes, des matières grasses et des sels. Parmi ceux-ci, l'acide phosphorique occupe la plupart du temps, une place prépondérante.

On nomme taux d'extraction, la proportion de farine panifiable, extraite de 100 parties de graine.

On nomme taux de blutage, la quantité de sons et issues, séparée de 100 parties de graine, après en avoir extrait la farine panifiable.

Ces dénominations ne s'appliquent guère qu'aux farines de graminées, et, dans le commerce, on ne désigne ces farines que sous les noms de :

1° Farines supérieures ;

2° Farines petites premières ;

3° Farines secondes.

Voici comment s'opère cette sélection :

1° De 100 kilos de graines on retire (farine supérieure)...........................	60 kilos
2° Sur le résidu de cette première extraction, on retire (farine petite première).....	5 kilos
3° Sur le résidu de cette deuxième extraction, on retire (farine seconde).............	6 kilos
et le reste constitue les issues, soit..........	29 kilos
	100 kilos

Les sels, et par conséquent l'acide phosphorique, se trouvant localisés principalement dans les couches moyennes de l'épisperme, il s'en suit que l'élévation du taux de blutage, amoindrit la richesse des farines en acide phosphorique.

Le nom de farine ne s'appliquait guère autrefois qu'aux produits de la mouture des graines de graminées ; aujourd'hui, il s'applique également aux produits de la mouture de graines et de fruits d'autres familles.

La famille des *légumineuses* nous donne :

les farines de........ ...	Pois Haricots Lentilles Fèves Soja

Les *polygonées*, la farine de. ... Sarrasin

Les *palmiers*, — ..... Bananes

Les *amentacées*, — ..... Châtaigne

Les *euphorbiacées*, — ..... Manioc

Aux farines de blé viennent s'ajouter :

1° Les farines de gruau, qui sont des farines de blé de Russie, très riche en gluten, et dont le taux d'extraction est inférieur à celui de nos farines supérieures ;

2° La farine d'embryon de blé.

Dans la mouture du blé, l'embryon, étant donnée sa richesse en matière grasse, ne se pulvérise pas, il s'aplatit et disparaît dans les issues.

Depuis l'apparition des moulins à cylindres, on a réalisé des progrès qui permettent de séparer les embryons des issues, à l'état de pureté.

On dégraisse ces embryons, et, à poids pour poids, on les transforme en une farine qui est plus riche en matières azotées, en matières grasses et en sels, que les farines de blé et autres graminées, mais beaucoup moins riche en hydrates de carbone.

PREMIÈRE PARTIE

Détermination de l'acide phosphorique total

Le dosage de l'acide phosphorique total ne peut être effectué directement sur la farine; il faut, au préalable, détruire la matière organique.

Il existe de nombreux procédés de destruction de la matière organique, nous ne citerons que les plus employés.

1° *Incinération à l'air en un temps*. — Elle s'effectue à l'aide d'une capsule en platine ou en porcelaine de Bayeux, que l'on place, après y avoir ajouté la prise d'essai, sur un bec de Bunsen, ou sur un bec Mecker, ou sur la sole d'un four à moufle; on calcine jusqu'à obtention de cendres blanches.

Ce procédé est très simple, il ne demande aucune manipulation minutieuse, mais il a l'inconvénient de

laisser perdre du phosphore; par quel processus, on ne le sait pas exactement, mais peu importe, il y a perte indéniable de phosphore, ce qui doit faire renoncer à ce mode opératoire.

Cette incinération en un temps est à tort trop souvent employée dans beaucoup de laboratoires, surtout pour la détermination du résidu minéral des urines; elle donne des résultats absolument faux, puisque les chlorures disparaissent presque complètement, et qu'une partie du phosphore, environ un tiers, se perd également, accompagné sans doute par d'autres principes.

2° *Incinération à l'air en deux temps.* — La prise d'essai est introduite dans une capsule en platine ou en porcelaine, que l'on place sur un bec Bunsen; on chauffe à flamme blanche, jusqu'à obtention de cendres noires, on pulvérise ces cendres, on les introduit dans un petit verre à précipité, avec de l'eau distillée, on fait digérer à l'étuve à environ 100°, on décante, on fait une deuxième digestion, on décante à nouveau, on réunit les liqueurs. Le résidu, qui se trouve débarrassé des éléments solubles, est réintroduit dans la capsule en rinçant le verre avec un peu d'eau distillée; on évapore cette eau, puis on calcine sans ménagement, jusqu'à obtention de cendres blanches; on réunit alors les liqueurs à ces cendres, on évapore et on obtient le résidu minéral total.

Ce procédé, qui est bien supérieur au précédent, est

très digne de le remplacer, mais il a aussi l'inconvénient de laisser perdre un peu de phosphore ; toutefois, cette perte n'est pas à comparer avec celle du procédé en un temps.

Au moment où nous terminions nos recherches, nous avons lu dans la *Revue des Sciences*, le résumé suivant, de la communication faite à l'Académie des Sciences, par MM. Fleurent et Lévi, en mars dernier. sur une méthode de détermination exacte des cendres dans l'analyse des matières végétales et animales.

« Pour éviter les pertes par volatilisation des chlorures et du phosphore, les auteurs, après avoir éliminé les matières grasses par un dissolvant, carbonisent les matières organiques, en creuset couvert, à aussi basse température que possible. Le charbon obtenu est pulvérisé et arrosé d'un lait de chaux, 0 gr. 04 à 0 gr. 15 de CaO pour 10 de matière, suivant la richesse en phosphore On évapore à sec et on incinère en prenant les précautions indiquées par M. Schlœsing. »

Cette méthode, qui est un perfectionnement de la précédente, mérite évidemment d'être prise en considération, mais encore faut-il choisir comme dissolvant de la matière grasse un véhicule qui n'enlève pas la lécithine, l'acétone, par exemple, qui dissout les corps gras et précipite la lécithine.

M. Fleurent, dans le Bulletin de la Société chimique, t. XXXIII, page 101, donne pour le dosage du phosphore total, le procédé suivant :

Dessécher et pulvériser 10 ou 20 grammes de substance, qu'on introduit dans une fiole conique de 300 cc., y ajouter 100 cc. d'acide azotique fumant de densité 1,48.

On chauffe tout d'abord avec précaution, en agitant doucement la fiole d'un mouvement circulaire, de façon à abattre la mousse qui se forme par suite d'un abondant dégagement gazeux et l'empêche de déborder. On continue ensuite l'évaporation jusqu'à ce qu'il reste encore sur le fond du vase, quelques millimètres de liquide; on finit ensuite l'évaporation complètement à sec, à l'étuve à 110°-120°. On verse sur le résidu 15 à 20 cc. d'acide sulfurique, mélange de 2/3 acide sulfurique à 66° et 1/3 d'acide fumant, on ajoute 1 gramme de mercure, et on termine en suivant la méthode de Kjéldahl.

L'attaque terminée, on étend avec précaution au moyen de l'eau distillée, et on sature en refroidissant, par l'ammoniaque. On transvase dans un verre à précipité en employant comme eau de lavage le mélange suivant : chlorure d'ammonium 200, ammoniaque 500 cc., eau distillée quantité suffisante pour 1.000 cc. On précipite par la liqueur ammoniaco-magnésienne et on termine le dosage à la manière ordinaire.

Ce procédé donne tout l'acide phosphorique, car il n'y a pas de perte, mais il comporte des complications inutiles.

1° L'évaporation à sec à l'étuve, qui nécessite des

transvasements si l'on ne possède pas une étuve assez haute pour contenir la fiole de 300 cc., qui possède un col élevé.

2° L'adjonction du mercure qui rend l'opération tumultueuse, et qui produit dans la suite de l'oxyde de mercure gênant.

Après avoir essayé ces divers procédés, et reconnu que ce dernier etait le meilleur, nous en avons adopté le principe, mais avec quelques modifications.

Nous allons donner la technique de notre procédé, et, comme nous aurons l'occasion de la développer dans ses moindres détails, nous la résumerons ici en quelques mots seulement.

Elle consiste à détruire la matière organique par l'acide azotique fumant, et par le mélange sulfurique de M. Fleurent, puis à précipiter l'acide phosphorique, après neutralisation à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, et à effectuer le dosage à l'aide de la liqueur d'urane, avec le ferrocyanure comme indicateur.

Étant donnée l'énorme quantité de vapeurs nitreuses, qui se dégagent pendant cette opération, on ne peut opérer à l'air libre, il est nécessaire de placer l'appareil dans une hotte vitrée, à bon tirage.

Si l'on ne dispose pas d'une hotte, et que le laboratoire s'oppose à une semblable installation, on peut employer le dispositif suivant qui permet d'arrêter les vapeurs nitreuses.

On fait fabriquer des matras à fond plat, de 600 cc.

de capacité, à col droit et élevé, bouchés à l'émeri, et munis d'une tubulure latérale, recourbée à angle droit, de haut en bas.

En plus de ces matras, l'on s'est procuré :

1 flacon d'un litre à 2 tubulures latérales;
2 flacons d'un demi-litre à 1 tubulure latérale;
2 poëlons et du sable.

Pour monter l'appareil, on met en communication deux de ces matras avec le flacon à 2 tubulures; ce flacon communique lui-même à l'aide d'un tube de verre recourbé deux fois à angle droit, et à tiges inégales, avec l'un des 2 flacons à 1 tubulure, celui-ci communiquant à son tour de la même façon avec le 2e flacon à 1 tubulure, et ce dernier avec l'air libre.

Les tubulures sont jointes aux flacons à l'aide de bouchons de liège, perforés, que l'on renouvelle chaque fois que le besoin s'en fait sentir. Les bouchons du flacon à 2 tubulures ont besoin d'être renouvelés à chaque opération, les autres peuvent servir presque indéfiniment.

Les matras sont placés dans les poëlons avec le sable, sur un réchaud à gaz.

L'appareil étant monté, on procède de la façon suivante, en menant 2 opérations de front.

5 ou 10 grammes de farines différentes, selon la richesse en phosphore présumée, sont introduits dans chaque matras; on y ajoute 100 cc. d'acide azotique fumant, on bouche ces matras, on agite en tournant, et

on les met en communication avec le flacon à 2 tubulures, qu'on laisse vide.

Dans chaque flacon à 1 tubulure, on met environ 30 cc. de lessive de soude ordinaire, avec environ 300 cc. d'eau commune, on ajuste toutes les tubulures, puis on chauffe doucement, et plus tard un peu plus fort.

Les farines se dissolvent rapidement, l'acide azotique distille lentement et se condense dans le flacon à 2 tubulures, pendant qu'il se dégage d'abondantes vapeurs rutilantes, qui vont se faire absorber complètement dans les flacons contenant l'eau alcaline.

Si les bouchons sont bien choisis et bien préparés, il n'y a pas le moindre échappement de vapeurs nitreuses ; mais, si par hasard il s'en produisait, il serait très facile de luter à l'aide de papier bulle mouillé puis exprimé.

Quand le liquide des matras est réduit approximativement à 30 cc , si leur atmosphère est incolore, le rôle de l'acide azotique est terminé, sinon il faut laisser refroidir et rajouter environ 50 cc. d'acide azotique fumant, et, quand il ne reste plus que 15 cc. environ de liquide dans les matras, leur atmosphère est presque toujours incolore ; si ce résultat n'était pas encore obtenu on ferait une 3[e] addition d'acide azotique fumant de 30 cc. seulement.

On ajoute après refroidissement 10 cc. du mélange d'acides sulfuriques de M. Fleurent, on chauffe assez fortement, et lorsque les vapeurs nitreuses qui se dégagent au bout d'un moment, ont disparu complètement,

et qu'elles ont été remplacées par des vapeurs blanches, si l'acide sulfurique restant est incolore, la destruction des matières organiques est complète.

Si, au contraire, cet acide est coloré, c'est qu'il reste encore des matières organiques ; on continue alors à chauffer pendant environ une demi-heure de façon que le carbone restant soit bien noirci, on laisse refroidir et on ajoute environ 20 cc. d'acide azotique fumant, on rechauffe, et presque toujours la décoloration est obtenue.

Si à la suite de cette dernière opération l'acide restant était encore coloré, on ferait une nouvelle addition de 20 cc. d'acide azotique fumant dans les mêmes conditions.

Nota. — Chaque fois que l'on refroidit, il faut avoir soin de rompre la communication entre les flacons, pour éviter les appels car la solution alcaline irait se mélanger à l'acide azotique du flacon à 2 tubulures, et les vapeurs nitreuses ne seraient plus absorbées.

Il n'y a pas de danger que l'appel se fasse dans les matras, car le volume de tout le liquide situé en dehors d'eux, est inférieur à la capacité du flacon à 2 tubulures, et les tubulures des matras n'entrent qu'à peine dans ce flacon.

Nous avons reconnu qu'après l'addition de l'acide sulfurique, si celui-ci noircit, et qu'on veuille chauffer jusqu'à décoloration, on est obligé de chauffer pendant de longues heures, et le résultat est que les matras

se brisent fréquemment, et qu'il faut tout recommencer, de là, perte de temps et d'argent.

C'est après avoir éprouvé de semblables déboires que nous avons eu l'idée de faire ces petites additions d'acide azotique, dont nous nous sommes bien trouvé.

Quand la destruction de la matière organique est terminée, on sature avec de l'ammoniaque pure à 22° Baumé que l'on ajoute par petites quantités, en ayant la précaution d'agiter constamment, sous un robinet d'eau froide.

On verse ensuite le contenu du matras dans un verre à précipité, contenant de la dissolution citro-ammoniacale, on rince le matras avec de l'eau ammoniacale à un tiers, puis on ajoute de la solution ammoniaco-magnésienne, on agite, on laisse déposer pendant douze heures.

On filtre et lave le pricipité avec de l'eau ammoniacale à un tiers.

Le petit filtre, contenant tout le précipité est séché à l'air libre, puis introduit dans une capsule en porcelaine ; on y ajoute 10 cc. d'eau distillée contenant 1/10e d'acide azotique pur, pour dissoudre le précipité ; on alcalinise avec de l'ammoniaque, on réacidule avec de l'acide acétique, on ajoute de l'acétate de soude acétique, puis on titre à l'urane.

Si on a employé un excès d'urane, on ajoute goutte à goutte une solution titrée de phosphate de soude ou d'ammoniaque jusqu'à ce que le ferrocyanure ne se colore plus, puis on fait la correction.

Ce procédé est très simple et d'une exécution facile, et de plus très exact ainsi que nous l'avons constaté à plusieurs reprises en soumettant une quantité équivalente d'une matière organique exempte de phosphore (sulfate de quinine) en présence de magnésie, de chaux, et d'une quantité déterminée d'acide phosphorique; aux manipulations précédentes.

A chaque expérience nous avons retrouvé à 1 milligramme près la quantité d'acide phosphorique ajoutée.

Puisque dans le commerce on trouve les farines avec leur degré normal d humidité, nous avons effectué toutes nos recherches, sur des farines non desséchées.

L'humidité des farines variant de 9 à 13 0/0, en ajoutant 1/10e aux nombres que nous avons trouvés, on peut se rendre compte approximativement de la quantité d'acide phosphorique contenu dans les farines à l'état sec.

La quantité d'acide phosphorique peut varier dans les mêmes farines, pour différentes raisons :

1° Parce que le sol qui a produit la graine peut être plus ou moins riche en phosphates.

Nous avons analysé de la farine de blé faite sous nos yeux, dans un moulin à meules et nous avons trouvé que la quantité d'acide phosphorique total contenue dans cette farine, était inférieure à celle contenue dans les farines secondes de la région de Paris, alors que c'est l'inverse qui devrait se produire, puisque

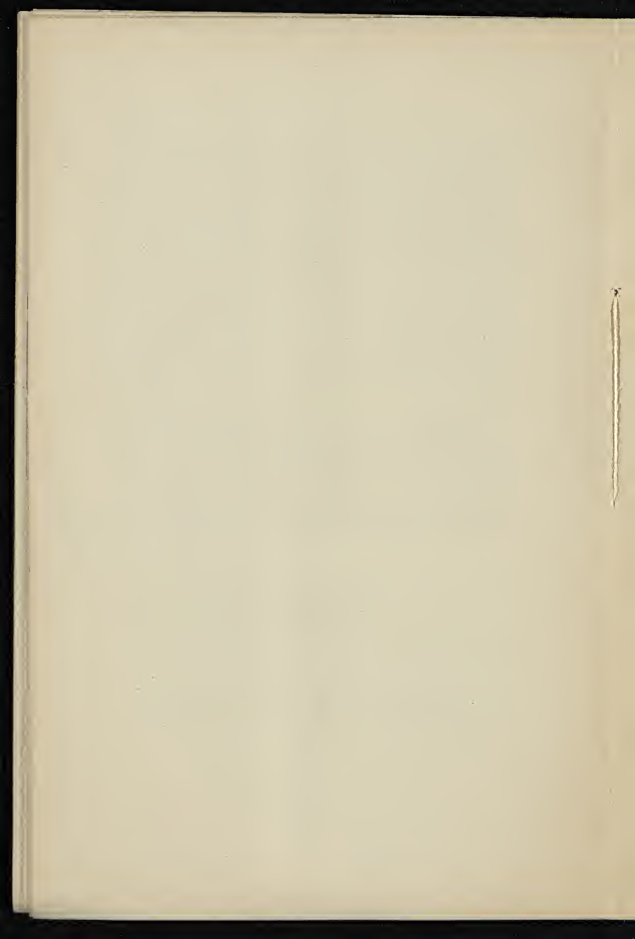
le taux d'extraction des farines de cylindres est moins élevé que celui des farines de meules.

Nous nous sommes demandé quelle pouvait bien être la cause de ce paradoxe, et nous nous sommes rappelé que cette farine de meules provenait de blé récolté dans des terrains sablonneux très pauvres en calcaire et par conséquent en phosphates.

2° Si on engraisse les terres avec des phosphates, il va sans dire que les récoltes en ressentiront les bons effets qui se manifesteront par une richesse en acide phosphorique plus grande que si on néglige cet engrais.

3° On se rend compte aisément que les saisons sèches et les saisons pluvieuses doivent avoir une influence sur la teneur en acide phosphorique des céréales.

Voir à la fin de ce travail le classement des farines selon leur richesse en acide phosphorique total.



DEUXIÈME PARTIE

Détermination de l'acide phosphorique lécithique

Les lécithines sont des éthers de la glycérine, dans la constitution desquels entrent des acides gras, de l'acide glycérophosphorique, et certaines bases telles que la choline, la névrine, etc.

La lécithine a été découverte par Gobley en 1846 dans le jaune d'œuf de poule. La première lécithine est devenue le type d'une famille de substances analogues, qu'on a rencontrées dans le cerveau, le sang, la bile, les œufs et la laitance des poissons, les différentes parties des végétaux, etc.

Chez les végétaux, c'est la graine qui en renferme le plus Stoklasa (*Rev. scientif.* (4) t. 7, 1897, p. 279) a démontré que l'origine de la chlorophylle dépend de la

présence du phosphore; sans phosphore il n'y aurait pas de lécithine, partant pas de chlorophylle.

Ce même savant a reconnu que la lécithine joue un rôle remarquable dans l'organisme végétal pendant la fécondation. Il a remarqué qu'à l'époque de la floraison, la lécithine émigre des feuilles vers la fleur et qu'elle croît dans les organes floraux. Elle s'accumule dans la corolle, et émigre ensuite dans les étamines, et principalement dans les anthères et le pollen qui en contient jusqu'à 8 0/0.

Après la fécondation, la lécithine se localise dans la graine, où une certaine quantité se loge dans l'embryon et une autre quantité sert à la formation d'autres composés organo-phosphorés qui devront être utilisés pendant la germination.

On voit que la lécithine joue un rôle important dans l'évolution du végétal; on est en droit de supposer qu'elle en remplit un non moins grand dans le règne animal.

Un grand nombre de savants se sont occupés de l'étude de l'action physiologique de la lécithine, mais les résultats les plus concluants ont été démontrés dans ces dernières années par MM. Desgrez et Aly Zaky et prouvent clairement que cette substance joue bien un rôle important chez les animaux et chez l'homme.

Schultze a donné les résultats suivants de dosages de lécithine végétale :

Graines de légumineuses.. ...	0,74 à 1,64 0/0
— — céréales..........	0,25 à 0,74
— oléagineuses........	0,25 à 0,88
Semences de conifères.......	0,11 à 0,47

mais il ne donne pas la teneur en acide phosphorique. Son procédé d'extraction de la lécithine qui a été décrit (*Zeitschrift. f. physiologisch. Chemie*, vol 55, 1908, p. 338) est très long et inutilement compliqué. Il donne deux modes d'extraction, selon que la matière est plus ou moins riche en corps gras.

Le procédé que nous avons employé et qui nous a été suggéré par les propriétés de la lécithine, est basé sur l'insolubilité de la lécithine dans l'acétone, et sa très grande solubilité dans le chloroforme.

Si on épuise une farine par l'acétone, ce véhicule enlève complètement le cops gras, sans toucher à la lécithine.

Si on épuise ensuite le marc privé de corps gras par le chloroforme, ce véhicule n'enlève que la lécithine, puisqu'il ne dissout ni les sels, ni les matières albuminoïdes, ni la substance amylacée.

Le résidu que l'on obtient après séparation du chloroforme par distillation, présente tous les caractères de la lécithine pure ; c'est une substance de consistance cireuse, de couleur jaune clair, d'odeur caractéristique de brioche ; les cendres en sont acides, etc.

Comme dans ce chapitre nous ne nous proposions que de doser l'acide phosphorique lécithique, après avoir fait l'expérience concluante ci-dessus, nous nous

somme contenté de lixivier les farines avec du chloroforme, d'après la technique suivante :

20 grammes de farine et 40 cc. environ de chloroforme, sont introduits dans un flacon à large ouverture, maintenu au bain-marie à 40° environ pendant 1/2 heure pour faciliter l'action dissolvante du chloroforme.

On verse ensuite le mélange dans une nacelle faite de deux feuilles de papier blanc à filtrer, que l'on a placée dans la partie centrale de l'appareil de Louise. Dans le matras de cet appareil, on introduit environ 40 cc. de chloroforme, on termine le montage de l'appareil, puis on chauffe le bain-marie à 80° environ.

On lessive la farine jusqu'à ce que le chloroforme revienne incolore, à ce moment toute la lécithine a disparu de la farine.

On cesse de chauffer, on retire la nacelle, on ferme le robinet de retour du chloroforme, puis on rechauffe le bain-marie à 80°, et le chloroforme va se condenser à l'état pur dans la partie centrale de l'appareil, où se trouvait la nacelle, et où on le recueille pour une opération ultérieure.

L'huile lécithinée ainsi obtenue est traitée par les acides azotique et sulfurique, comme pour le dosage de l'acide phosphorique total, puis on effectue le dosage de la même façon.

Pour le classement des farines d'après leur richesse en acide phosphorique lécithique, voir à la fin du travail.

TROISIÈME PARTIE

Détermination de l'acide phosphorique des albumines phosphorées.

Les albumines phosphorées ont été découvertes par Miescher (*Med. chem. Untersuch*, 1871, page 546). Ces substances ont été pendant longtemps désignées sous les noms de Nucléïnes, nucléo-albumines, etc. Elles ont été, ainsi que les substances qui en dérivent, souvent confondues entre elles.

M. Gillot, sous-Bibliothécaire de notre École de pharmacie, pour sa thèse de Doctorat en Médecine, s'est livré à des recherches bibliographiques très approfondies sur cette question complexe, et a eu le mérite de réussir à mettre de l'ordre dans cette grande famille, et d'en établir la généalogie.

Ces substances n'existent sans doute pas toutes dans les farines, et nous n'avons pas cherché à en faire le

dénombrement, pas plus que nous n'avons cherché à définir si la lécithine que nous avons trouvée précédemment, est une lécithine stéarique ou oléïque, ou un mélange de ces lécithines ou d'autres ; ces recherches sortent du cadre de ce travail. Il suffit que nous démontrions la présence dans les farines, de l'acide phosphorique lécithique et de l'acide phosphorique des albumines phosphorées, et que nous en fassions le dosage.

Les albumines phosphorées sont insolubles, ou à peine solubles, dans l'eau, insolubles dans l'alcool, l'éther, les acides minéraux et organiques étendus.

Elles sont très solubles dans les solutions alcalines ainsi que dans les solutions de carbonates alcalins.

Les acides minéraux et organiques étendus les précipitent de leurs dissolutions alcalines, l'acide chlorhydrique étendu, en particulier, les précipite toutes.

Pour les extraire des farines, nous avons mis en œuvre ces deux dernières propriétés, qui sont primordiales.

Osborne et J. F. Harris, (*Zeitschr.physiolog.*, ch. 1902, vol. 36, p. 87) décrivent un procédé d'extraction de l'acide nucléïnique de la farine d'embryon de froment. Ce procédé est très long et inutilement compliqué, et il en résulte que pendant les manipulations qu'ils font subir aux albumines phosphorées, que cette farine contient, sont transformées en acide nucléïnique.

Nous avons acquis la certitude que la farine d'embryon de froment, de même que les autres farines, renferme des nucléo-albumines, principalement, et des traces seulement d'acide nucléïnique.

Les nucléo-albumines sont précipitables de leurs dissolutions alcalines par l'acide acétique étendu, l'acide nucléïnique ne l'est pas du tout.

Or, la solution alcaline d'épuisement de la farine d'embryon de froment traitée par l'acide acétique, étendu, donne un abondant précipité ; le filtratum débarrassé des nucléïnes, ne précipite pas par l'acide chlorhydrique étendu, il ne donne qu'un louche, et il ne se forme pas de dépôt, même à la longue, ce qui indique clairement qu'il n'y a que des traces d'acide nucléïnique.

Voici comment nous avons procédé pour l'extraction des albumines phosphorées :

20 grammes de farine sont traités à plusieurs reprises par macération dans l'eau distillée contenant 1 p. 100 de lessive de soude pure, de façon à obtenir un litre de liqueur. On filtre et on ajoute de l'acide chlorhydrique goutte à goutte, jusqu'à ce que le papier tournesol bleu, rougisse fortement.

On obtient un précipité plus ou moins abondant, qu'on laisse déposer et qu'on lave par décantation avec de l'eau distillée acidulée à l'acide chlorhydrique.

On fait sécher le précipité à l'air libre ou à l'étuve

modérément chauffée, puis on le traite par les acides azotique et sulfurique, en procédant jusqu'au bout, comme pour le dosage de l'acide phosphorique total.

Pour le classement des farines, selon leur richesse en acide phosphorique des albumines phosphorées, voir à la fin du travail.

QUATRIÈME PARTIE

Essai de détermination de l'état de l'acide phosphorique restant, lorsqu'on a déduit de l'acide phosphorique total l'acide phosphorique lécithique et l'acide phosphorique des albumines phosphorées.

Tous les auteurs s'accordent à admettre que l'acide phosphorique dans les farines, est en majeure partie combiné à des bases minérales : aux oxydes de potassium, de calcium, de magnésium, de fer, de manganèse.

Le procédé classique d'extraction de l'acide phosphorique combiné à ces matières minérales dans les farines, consiste à épuiser les farines à froid, par de l'eau distillée aiguisée d'acide chlorhydrique, à réunir les liqueurs d'épuisement, les filtrer, puis à les traiter par l'ammoniaque qui précipite l'acide phosphorique des quatre dernières bases, puis par la liqueur ammo-

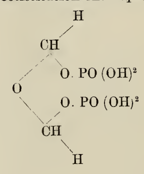
niaco-magnésienne qui précipite l'acide phosphorique combiné à la potasse.

Nous avons employé ce procédé à plusieurs reprises sur les farines de légumineuses, de graminées et autres, et nous avons trouvé que le poids de l'acide phosphorique obtenu, ajouté au poids de l'acide phosphorique lécithique et de l'acide phosphorique des albumines phosphorées, donnait une somme à peu près équivalente au poids de l'acide phosphorique total de ces farines.

Cet acide phosphorique combiné aux matières minérales, est-il lui-même à l'état minéral ou organique?

En 1872, Pfeffer, a fait entrevoir l'existence dans les graines, d'un acide phospho-organique.

Plus récemment, M. Posternak, reprenant les travaux de Pfeffer a démontré, dans une communication faite à l'Académie des Sciences (Compte rendu. t. 137, p. 202), la présence de cet acide phospho-organique, qu'il a extrait des graines et des farines de graminées, de légumineuses, etc., il lui assigne la formule brute $C^2H^8P^2O^9$, et la constitution chimique



qui est celle de l'acide anhydro-oxyméthylène diphosphorique.

D'après M. Posternak, cet acide phospho-organique, est tétrabasique et donne par hydrolyse acide, quantitativement de l'inosite et de l'acide phosphorique

L'inosite se formerait dans cette réaction, par polymérisation du groupement

$$\begin{array}{l} CH - OH \\ | \\ CH - OH \end{array}$$ suivant l'équation

$$3C^2H^8P^2O^9 + 3H^2O = \underset{\text{Inosite}}{C^6H^{12}O^6} + 6H^3PO^4$$

Cet acide phospho-organique existe dans le commerce, sous la forme d'un sel mixte de potassium, calcium et magnésium.

M. Posternak affirme non seulement que cet acide existe dans toutes les farines, mais que son phosphore y occupe au moins les 3/4 du phosphore total.

Nous avons essayé de nous rendre compte de l'exactitude de cette affirmation, et, dans ce but, nous avons procédé de la façon suivante.

Nous avons préparé d'une part, une solution à 1 0/0 de phosphates de potassium, calcium et magnésium, dans l'eau distillée, additionnée de 2 0/0 d'acide chlorhydrique.

D'autre part, nous avons préparé dans les mêmes conditions, une solution de sel phosph o-organique de M. Posternak.

Dans le but de différencier nettement les phosphates à acide minéral, des phosphates à acide organique, nous avons fait agir simultanément sur ces 2 solutions, un certain nombre de réactifs, dont plusieurs nous ont été suggérés par le travail de M. Posternak; mais nous n'avons retenu que les réactions suivantes, qui permettent de les différencier nettement :

RÉACTIONS DIFFÉRENTIELLES

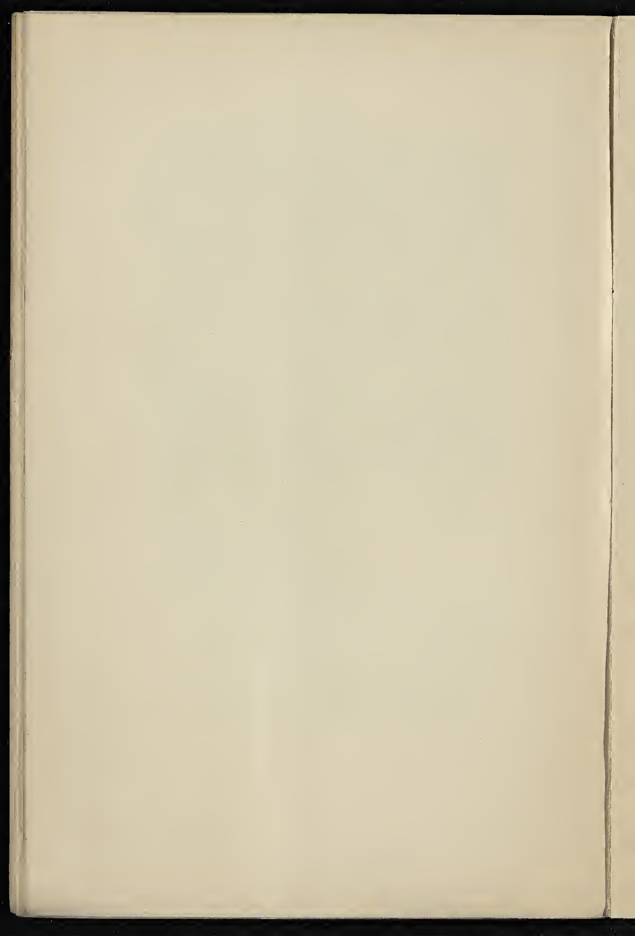
	Sel phospho-organique	Phosphates minéraux
Liqueur chlorhydrique + acide acétique + acétate de cuivre........	Précipité instantané.	Liqueur limpide, précip. au bout de longues h.
Liqueur chlorhydrique + acide acétique en excès + acétate de chaux.	id.	id.
Liqueur chlorhydrique + acide acétique en excès + acétate de chaux + acétate de cuivre............	id.	id.
Liqueur chlorhydrique + perchlorure de fer......	Précipité.	Liqueur limpide.
Liqueur chlorhydrique neutralisée à la soude puis réacidulée légèrement avec acide acétique + azotate d'agent...	Précipité blanc.	Précipité jaune.
Dissolution dans l'acide azotique à 30° Baumé + liqueur molybdique.	Précipité blanc, amorphe soluble dans l'eau.	Cristaux jaunes de phospho molybdate insolubles dans l'eau.
Liqueur ammoniaco-magnésienne..	Précip. amorphe.	Précip. cristallin.

Nous avons ensuite épuisé les farines par de l'eau distillée contenant 2 0/0 d'acide chlorhydrique, en quantité strictement nécessaire pour ne pas avoir de

dissolutions trop diluées. Les phosphates minéraux et les phosphates organiques étant très solubles dans ce véhicule, il s'ensuit que les uns et les autres se sont dissous.

Nous avons essayé sur les liqueurs d'épuisement, les réactifs précédents, et nous avons obtenu les réactions du sel phospho organique.

Les filtratums résultant de la séparation des précipités immédiats, n'ont pas précipité par la liqueur ammoniaco magnésienne, et n'ont rien donné avec la liqueur d'urane. L'acide phosphorique est donc resté sur le filtre, ce qui prouve qu'il existait dans les farines, uni aux bases minérales, sous forme d'acide organique, et confirme pleinement les résultats de M. Posternak. D'après nos observations, il n'existerait même dans les farines aucune proportion de phosphates véritables.



CLASSEMENT DES FARINES D'APRÈS LEUR RICHESSE EN ACIDE PHOSPHORIQUE TOTAL

Farine	d'embryon de blé.... Gr.	2,895 0/0
—	de fèves..................	1,422
—	de soja....................	1,36
—	de haricots...............	1,20
—	de pois....................	1,121
—	de lentilles..............	1,094
—	de maïs...................	0,735
—	d'avoine.................	0,652
—	de blé 2e.................	0,42
—	d'orge....................	0,40
—	de seigle.................	0,361
—	de riz.....................	0,342
—	de châtaignes............	0.336
—	de bananes..............	0,256
—	de gruau de blé..........	0,21
—	de manioc...............	0,21
—	de blé supérieure.........	0,188
—	de sarrasin..............	0,168

Nota. — L'acide phospho-organique, combiné aux bases minérales, dominant dans toutes les farines, il s'ensuit que leur classement selon leur richesse en cet acide est le même que celui selon la richesse en acide phosphorique total.

CLASSEMENT DES FARINES SELON LEUR RICHESSE EN ACIDE PHOSPHORIQUE LÉCITHIQUE

Farine de pois.............. Gr.	0,093 0/0
— de fèves.................	0,084
— de lentilles...............	0,063
— de soja..................	0,029
— d'embryon de b'é........ ...	0,026
— de haricots..............	0,02
— d'avoine	0,02
— de manioc................	0,014
— de blé 2e................	0,01
— de maïs..................	0,01
— de gruau de blé..........	0,01
— de blé supérieure	0,008
— de sarrasin	0,008
— de châtaignes............	négligeable
— de seigle................	—
— de riz...........	—
— d'orge	—
— de bananes.............	—

CLASSEMENT DES FARINES D'APRÈS LEUR RICHESSE EN ACIDE PHOSPHORIQUE DES ALBUMINES PHOSPHORÉES

Farine d'embryon de froment. Gr.	0,70 0/0
— de pois	0,252
— de fèves	0,15
— d'avoine	0,15
— de soja	0,143
— de haricots	0,14
— de lentilles	0,09
— de riz	0,07
— de châtaignes	0,058
— de blé 2e	0,05
— de sarrasin	0,05
— de seigle	0,042
— de blé supérieures	0,023
— de manioc	0,022
— de gruau de blé	0,016
— de maïs	négligeable
— d'orge	—
— de banane	—

TABLEAU RECAPITULATIF

DES TENEURS POUR 100 DES DIFFÉRENTES FORMES D'ACIDE PHOSPHORIQUE

Farine	Acide phosphor. lécithique	Acide des album. phosphor.	Acide phospho-organique Posternak	Acide total
—	—	—	—	—
				gr.
Embryon de blé.	0,026	0,70	2,169	2,895
Fèves..........	0,084	0,15	1,188	1,422
Soja............	0,029	0,143	1,188	1,36
Haricots........	0,02	0,14	1,04	1,20
Pois.............	0,093	0,252	0,776	1,121
Lentilles........	0,063	0,09	0,941	1,094
Maïs	0,01	néglig.	0,725	0,735
Avoine.........	0,02	0,15	0,482	0,652
Blé 2[es]..........	0,01	0,05	0,36	0,42
Orge..........	néglig.	néglig.	0,40	0,40
Seigle..........	néglig.	0,042	0,319	0,361
Riz............	néglig.	0,07	0,272	0,342
Chataignes......	néglig.	0,058	0,278	0,336
Banane...... ...	néglig.	néglig.	0,256	0,256
Gruau de blé....	0,01	0,16	0,184	0,21
Manioc....... .	0,014	0,022	0,174	0,21
Blés supérieures.	0,008	0,023	0,157	0,188
Sarrasin........	0,008	0,05	0,11	0,168

CONCLUSIONS

Il n'existe pas de phosphates dans les farines.

1° L'acide phosphorique s'y rencontre sous trois formes différentes qui sont : l'acide anhydro-oxyméthylène-diphosphorique; l'acide phosphorique nucléïnique; l'acide phosphorique lécithique.

2° La farine d'embryon de blé tient la tête au point de vue de l'acide phosphorique total, de l'acide anhydro-oxyméthylène-diphosphorique, de l'acide phosphorique nucléïnique, et en est très près au point de vue de l'acide phosphorique lécithique.

3° L'acide anhydro-oxyméthylène-diphosphorique domine dans toutes les farines.

4° L'acide phosphorique nucléïnique vient ensuite.

5° L'acide phosphorique lécithique vient en troisième ligne.

6° Il y a toujours de l'acide phosphorique nucléïnique et de l'acide phosphorique lécithique dans les farines qui ont un coefficient assez élevé en acide phosphorique total.

7° Abstraction faite de la farine d'embryon de froment, ce sont les farines de légumineuses qui sont les plus riches en acides phosphoriques.

8° La farine d'avoine est la plus riche des graminées, en dehors de la farine d'embryon de blé.

9° Vu l'extraordinaire richesse de la farine d'embryon de blé, et étant donnée l'utilité incontestable de l'acide phosphorique, il serait désirable qu'on extraie cette farine sur une plus grande échelle.

10° Les farines étant toutes des aliments complets, et la plupart très riches en acide phosphorique, méritent d'occuper une large place dans notre alimentation.


BIBLIOTHÈQUE DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE PARIS

TABLE DES MATIÈRES

Introduction 5

Des Farines 9

PREMIÈRE PARTIE.

Détermination de l'acide phosphorique total 13

DEUXIÈME PARTIE.

Détermination de l'acide phosphorique lécithique 25

TROISIÈME PARTIE.

Détermination de l'acide phosphorique des albumines phosphorées 29

QUATRIÈME PARTIE.

Essai de détermination de l'état de l'acide phosphorique restant, lorsqu'on a déduit de l'acide phosphorique total, l'acide phosphorique lécithique et l'acide phosphorique des albumines phosphorées 33

Classement des farines d'après leur richesse en acide phosphorique total 39

Classement des farines selon leur richesse en acide phosphorique lécithique 40

Classement des farines d'après leur richesse en acide phosphorique des albumines phosphorées 41

Tableau récapitulatif des teneurs pour 100 des différentes formes d'acide phosphorique 42

Conclusions 43

BIBLIOTHÈQUE DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE PARIS

Paris. — Imprimerie A. Davy, 52, rue Madame. — *Téléphone.*

